

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-005949

(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.Cl.

C09D183/07

C09D183/05

H01B 3/46

H01B 17/50

(21)Application number : 09-177567

(71)Applicant : RAILWAY TECHNICAL RES INST
SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.1997

(72)Inventor : MOCHINAGA YOSHIFUMI
AGUI KOJI
ENDO SABURO
FUJIKI HIRONAO
TANAKA SANEYUKI

(54) SILICONE COMPOSITION FOR COATING CERAMIC INSULATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silicon compsn. that is excellent in preventing leakage current and has a high durability and a good workability by compounding an organopolysiloxane and an organohydrogenpolysiloxane, both having specified structures and properties, with an inorg. compd. powder having a specified average particle size and a platinum-group metal catalyst.

SOLUTION: 100 pts.wt. compd. (A) of formula: $R1R2MR3NSiO(4-L-M-N)/2$ (wherein R1 is a monovalent hydrocarbon group; R2 is an alkenyl; R3 is hydroxyl, etc.; $0 < L < 3$; $0 < M \leq 0.04$; $0 < N \leq 0.1$; etc.), contg. at least two Si-bonded alkenyl groups and at least one Si-bonded hydroxyl group, etc., and having a viscosity of 100-10,000,000 cSt, a compd. (B) of the formula: $R4aHbSiO(4-a-b)/2$ (wherein R4 is a monovalent hydrocarbon group; $0.8 \leq a < 2.2$; and $0.002 \leq b \leq 1.0$) contg. at least three Si-bonded hydrogen atoms in a molar ratio to the alkenyl group of ingredient A of 0.5-6, 0.01-500 pts.wt. inorg. compd. (e.g. NiO_2) having a particle size of $20 \mu m$ or lower, and a catalyst in an amt. of 0.5-500 ppm based on ingredients (A+B) are compounded.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3457149

[Date of registration] 01.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 01.08.2006

特開平11-5949

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51) Int.Cl. ⁸ C 0 9 D 183/07 183/05 H 0 1 B 3/46 17/50	識別記号	F I C 0 9 D 183/07 183/05 H 0 1 B 3/46 17/50	E
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)			
(21) 出願番号	特願平9-177567	(71) 出願人	000173784
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月18日	(71) 出願人	財団法人鉄道総合技術研究所
		(71) 出願人	東京都国分寺市光町2丁目8番地38
		(71) 出願人	000002060
		(71) 出願人	信越化学工業株式会社
		(71) 出願人	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(72) 発明者	持永 芳文
		(72) 発明者	東京都国分寺市光町二丁目8番地38 財団
		(72) 発明者	法人鉄道総合技術研究所内
		(72) 発明者	安喰 浩司
		(72) 発明者	東京都国分寺市光町二丁目8番地38 財団
		(72) 発明者	法人鉄道総合技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 岩見谷 周志
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 セラミックがはいし塗膜用シリコン組成物

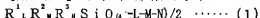
(57) 【要約】

【課題】 濡れ電流抑制効果に優れ、従来のシリコンオイルコンパウンドに比べて耐久性が高く、且つ手塗りや高温焼き付けを必要とせず、このため現場施工等の作業性が良好なセラミックがはいし塗膜用シリコン組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 珪素原子に結合したアルケニル基を分子中に少なくとも2個と珪素原子に結合した水酸基又はアルコキシ基を分子中に少なくとも1個とを有し、且つ25℃における粘度が100~10,000,000cStであるオルガノポリシロキサン、(B) 珪素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、(C) Fe₃O₄、Al(OH)₃のような酸化物又は水酸化物からなる平均粒径20μm以下の粉末、及び(D) 白金族金属系触媒を各々特定量含むセラミックがはいし塗膜用シリコン組成物を用いる。

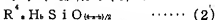
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 平均組成式 (1) :



(式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を含まない置換又は非置換の1価炭化水素基、 R^2 はアルケニル基、 R^3 は水素又はアルコキシ基であり、また L 、 M 、 N は $0 < L < 3$ 、 $0 < M \leq 0.04$ 、 $0 < N \leq 0.1$ 及び $1.8 \leq L + M + N \leq 2.04$ を満足する数である。)で示され、珪素原子に結合したアルケニル基を分子中に少なくとも2個と珪素原子に結合した水素基又はアルコキシ基を分子中に少なくとも1個とを有し、且つ25℃における粘度が $100 \sim 10,000$ cStであるオルガノポリシロキサン100重量部、

(B) 平均組成式 (2) :



(式中、 R^4 は脂肪族不飽和結合を含まない置換又は非置換の1価の炭化水素基であり、また a 及び b は $0.8 \leq a < 2.2$ 、 $0.002 \leq b \leq 1.0$ 及び $0.8 < a + b \leq 3.0$ を満足する数である。)で示され、珪素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを、(A)成分中のアルケニル基1個当たり、珪素原子に結合した水素原子が0.5~6個となるような量、

(C) NiO_x 、 FeO_x 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CoO_x 、 CeO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 及び $Al(OH)_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種の無機化合物からなる平均粒径 $20 \mu m$ 以下の粉末 $0.01 \sim 500$ 重量部、及び

(D) 白金族金属系触媒を(A)及び(B)成分の合計量に対して白金族金属換算で $0.5 \sim 500$ ppmを含むセラミックがいし塗膜用シリコン組成物。

【請求項2】 請求項1に記載のシリコン組成物を、付加反応を阻害しない有機溶剤に希釈してなるセラミックがいし塗膜用シリコン溶液組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のシリコン組成物を塗布、硬化させてなる被膜を有するセラミックがいし。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はセラミックがいし塗膜用シリコン組成物に関し、特に濡れ電流抑制効果に優れ、且つ耐久性の高い塗膜を形成することができる新規なセラミックがいし塗膜用シリコン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電線、架線、その他の電気導体を絶縁、支持するために使用されているセラミック製のがいしは、通常、表面に釉薬が塗工された緻密で堅固な磁器あるいはガラスなどのセラミックで作られている。がいしの形状は使用目的、場所、電圧等に応じて選ばれ、

例えば電気鉄道分野における架線の支持には長幹がいしが使用され、また電線の支持には懸垂がいしが使用電圧に応じて連結して使用されている。これらのがいしは通常屋外で使用されるため、表面の絶縁性が低下することがある。例えば、電車の線路上 $5 \sim 7 m$ の高さに設けられた電線や架線用のがいしでは、電車が通過するたびに塵埃の影響を受けるし、また海岸近くに設置された電線や架線用のがいしでは、塩分がいし表面に付着したりして、がいしの絶縁性が低下する。特に湿度の高い時期はこの傾向が増大し、濡れ電流が流れて小さな火花放電を発生して事故の原因となる。そこで、塵埃の多い場所及び海岸等の塩分の多い場所では、セラミックがいしの表面にシリコンオイルコンパウンドを $1 \sim 2 mm$ 程度の厚さに塗工し、がいし表面の絶縁性を保っている。このシリコンオイルコンパウンドはシリコンオイルにシリカ粉末等を混合したものであり、塵埃及び塩分を包み込む作用(アメーバー作用)がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来のシリコンオイルコンパウンドは耐久性に劣り、通常、半年から2年程度しか持たない。また、シリコンオイルコンパウンドの塗膜は手塗り、刷毛塗り、溶剤希釈してスプレー塗布等の方法により形成されるが、硬化塗膜が得られない、塗り替え時の作業性が悪く、このため多くの人手を要し、しかも電気鉄道では作業が夜間に集中することもあって作業性をいっそう悪くする。更に、絶縁性強化のために、例えばがいしの連結数を増やすことも行われ、設備の長大化を招く原因ともなっている。

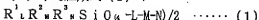
【0004】 一方、近年、セラミックがいしの表面にフッ素樹脂塗膜を形成した磁器がいしが高い耐久性を示すことが知られている。しかし、この樹脂塗膜の形成には $400^\circ C$ の温度で樹脂粉体を焼き付け塗工する工程が必要である。従って、フッ素樹脂塗工は補修等の現場施工には不向きである。塗膜を補修せずにがいし自体を交換すれば、磁器がいしの寿命に比べて経済的に不利となる。しかも磁器がいしを $400^\circ C$ 近辺まで加熱すると、がいし内のセメント部の水分が蒸発して脆くなり、がいしの磁器部とセメント部の熱膨張係数の差に起因する機械的ストレスが発生して、磁器部及びセメント部にひび割れを生じることが懸念されるため、がいしの磁器部にフッ素を焼き付けた後に、セメントで金属部を取り付けるなどの工程変更が必要である。従って、本発明の目的は上記課題を解決し、濡れ電流抑制効果に優れ、従来のシリコンオイルコンパウンドに比べて耐久性が高く、且つ手塗りや高温焼き付けを必要とせず、このため現場施工等の作業性が良好なセラミックがいし塗膜用シリコン組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題は下記本発明のセラミックがいし塗膜用シリコン組成物、及びこの組

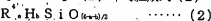
成物を、付加反応を阻害しない有機溶剤に希釈してなるセラミックがよい塗膜用シリコン溶液組成物によって解決できる。

(A) 平均組成式 (1) :



(式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を含まない置換又は非置換の1価炭化水素基、 R^2 はアルケニル基、 R^3 は水酸基又はアルコキシ基であり、また L 、 M 、 N は $0 < L < 3$ 、 $0 < M \leq 0.04$ 、 $0 < N \leq 1$ 及び $1.8 \leq L + M + N \leq 2.04$ を満足する数である。)で示され、珪素原子に結合したアルケニル基を分子中に少なくとも2個と珪素原子に結合した水酸基又はアルコキシ基を分子中に少なくとも1個とを有し、且つ25℃における粘度が $100 \sim 10,000$ cStであるオルガノポリシロキサン100重量部、

【0006】 (B) 平均組成式 (2) :



(式中、 R^4 は脂肪族不飽和結合を含まない置換又は非置換の1価の炭化水素基であり、また a 及び b は $0.8 \leq a < 2$ 、 $2.0 < 0.02 \leq b \leq 1.0$ 及び $0.8 < a + b \leq 3.0$ を満足する数である。)で示され、珪素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを、(A)成分中のアルケニル基1個当たり、珪素原子に結合した水素原子が0.5~6個となるような量、

【0007】 (C) NiO_x 、 FeO 、 FeO_x 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CoO_x 、 Co_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、及び $Al(OH)_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種の無機化合物からなる平均粒径 $20 \mu m$ 以下の粉末 $0.01 \sim 500$ 重量部、及び

【0008】 (D) 白金族金属触媒を (A) 及び

(B)成分の合計量に対して白金族金属換算で $0.5 \sim 500$ ppmを含むセラミックがよい塗膜用シリコン組成物。なお、本発明のセラミックがよい塗膜用シリコン組成物は、磁器又はガラス製のよい構造体(本体)の表面に塗布、硬化させて $0.1 \sim 2$ mm程度の薄膜状のコーティング或いはライニング被膜を形成し、これにより該セラミック表面の漏れ電流を抑制するものであり、近年、実用化が検討されつつある、いわゆるポリマーがよい(例えば、FRP等のプラスチック製コア材の周囲に、シリコンゴム層をがよい構造体の一部として形成してなる複合がよい)に適用されるシリコンゴム組成物とは目的、用途とも別異のものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明を更に詳しく説明する。

(A)成分のオルガノポリシロキサン

本発明で使用される(A)成分のオルガノポリシロキサンは前記平均組成式(1)で示され、1分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも2個と、水酸基

又はアルコキシ基を少なくとも1個、好ましくは2個以上とを有する。このオルガノポリシロキサンは線状、分岐状、網状(三次元構造)のいずれの形態であってもよく、また、これらの混合物であってもよいが、硬化した被膜の強度等の点から基本的には線状のものであることが好ましい。組成式(1)において、 R^1 の、脂肪族不飽和結合を含まない置換又は非置換の1価炭化水素基としては、炭素原子数が $1 \sim 10$ のもの、特に炭素原子数が $1 \sim 8$ のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基；並びにこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部がフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換された基、例えば、クロロメチル基、2-ブロモエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3,3,4,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基等が挙げられる。これらのうち、合成の容易さや化学的安定性の点から全てメチル基であるか又はメチル基とフェニル基とからなることが好ましい。

【0010】 R^2 のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、1-ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等の炭素原子数 $2 \sim 8$ 、特に炭素原子数 $2 \sim 6$ 程度のものが挙げられるが、中でもビニル基、アリル基等の低級アルケニル基が好ましく、更に合成の容易さや化学的安定性の点からビニル基が最も好ましい。 R^3 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等の非置換のアルコキシ基や、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基など、通常、炭素原子数 $1 \sim 4$ 程度のものが挙げられるが、中でも合成の容易さからメトキシ基が好ましい。組成式(1)における L 、 M 、 N は、前述のように $0 < L < 3$ 、 $0 < M \leq 0.04$ 、 $0 < N \leq 1$ 及び $1.8 \leq L + M + N \leq 2.04$ を満足する数である。また、このオルガノポリシロキサンは $25^\circ C$ において $100 \sim 10,000$ cSt、好ましくは $500 \sim 1,000$ cStの粘度を持っている。 $100^\circ C$ 未満の場合は組成物の硬化物であるシリコン塗膜が脆くなる。また、粘度が $100,000$ cStを超えると、塗工する際に希釈する溶剤の量が多くなり不経済である。なお、これらのオル

ガノポリシロキサンは従来公知の方法で合成することができる。

【0011】(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサン

本発明で用いられる(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、後述する(D)成分の存在下に

(A)成分中のアルケニル基と付加反応(ヒドロシリル化反応)して本発明のセラミックがよい塗膜用シリコン組成物を硬化させ、実用上架構造を有するシリコーン硬化物を与えるための架橋剤として作用する成分である。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは分子中に珪素原子に結合した水素原子(即ち、SiH基)を少なくとも3個有することが必要であるが、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている、例えば線状、分岐状、環状及び網状のいずれの形態のものでよく、またこれらの混合物であってもよい。具体的には、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは前記平均組成式(2)で示されるものである。平均組成式(2)において、R'は組成式(1)におけるR'と同様、脂肪族不飽和結合を含まない炭素原子数1~10の炭化水素基であり、その具体例も前述したとおりである。これら具体例のうち、(A)成分の場合と同様、すてメチル基であるか、又はメチル基とフェニル基とからなることが好ましい。

【0012】組成式(2)におけるa及びbは前述のように、 $0.8 \leq a < 2.2$ 、 $0.002 \leq b \leq 1.0$ 及び $0.8 < a + b \leq 3.0$ を満足する数であり、好ましくは $1 \leq a \leq 2$ 、 $0.01 \leq b \leq 1$ 及び $1 < a + b \leq 2.7$ を満足する数である。(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、25℃において0.5~1,000cSt、特に1~500cSt程度の粘度を持つことが好ましい。粘度が1,000cStを越えると(A)成分との相溶性が悪くなることがある。(B)成分の使用量は、(A)成分中のアルケニル基1個(当量)当たり、(B)成分中の珪素原子に結合した水素原子(SiH基)の量が0.5~6個(当量)、好ましくは1~3個(当量)となるような量である。珪素原子に結合した水素原子の量が0.5個未満の場合は、硬化物の機械的強度が劣り、6個を越えると硬化時に発泡し易くなる。

【0013】(C)成分の粉末

本発明で用いられる(C)成分の粉末は組成物に耐高電圧特性、難燃性及び高温耐性を付与するための成分で、 NiO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 CoO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種の、金属酸化物又は金属水酸化物である無機化合物からなる平均粒径20μm以下、通常0.005~20μm、好ましくは0.01~10μm程度の微粉末である。平均粒径が20μmを越えると、組成物を磁器等のセラミック製がよい表

面に塗工した時の塗膜の表面平滑性が損なわれ、また経時の漏れ電流増大の原因となりやすい。使用量は(A)成分100重量部当たり、0.01~500重量部、好ましくは0.1~300重量部である。0.01部より少ないと、所望の特性が得られず、500部以上では組成物の粘度が著しく増大し、塗工作業に不利益となる。

【0014】(D)成分の白金族金属触媒

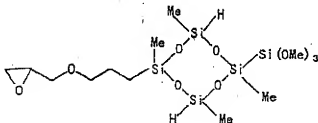
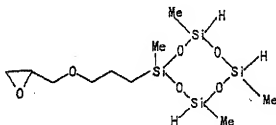
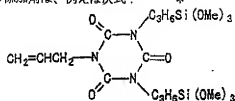
本発明で用いられる(D)成分の白金族金属触媒は、前記ヒドロシリル化反応を促進するための触媒であり、従来ヒドロシリル化反応に用いられる公知のものでよい。このような触媒としては、例えば白金(白金ブラックを含む)、ロジウム、パラジウム等の白金族金属単体; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 PtCl_6 、 $\text{Na}_3\text{HPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (但し、式中、nは0~6の整数であり、好ましくは0又は6である)等の塩化白金、塩化白金酸及び塩化白金酸塩;アルコール変性塩化白金酸;塩化白金酸とオレフィンとの錯体;白金黒、パラジウム等の白金族金属をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体に担持させたもの;白金とオレフィン又はアルデヒドとの錯体;ロジウムとオレフィンとの錯体;クロロトリス(トリフェニルフォスフィン)ロジウム(ケイレンキンソン触媒);白金、塩化白金、塩化白金酸又は塩化白金酸塩とビニル基含有シロキサン、特にビニル基含有環状シロキサンとの錯体等が挙げられる。(D)成分の使用量はいわゆる触媒量であり、所望の硬化速度に応じて適宜調節すればよいが、具体的には上記(A)及び(B)成分の合計量に対して白金族金属換算で0.5~500ppm、好ましくは1~250ppmの範囲である。0.5ppm未満の場合は、硬化不具合を起こし易く、硬化に高温、長時間を要する。500ppmを越えると硬化反応の制御が困難になるばかりでなく、コスト面でも不利になる。

【0015】その他の配合可能な添加成分

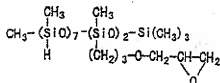
本発明の組成物には、必要に応じて補強性シリカを配合することも可能である。この補強性シリカは硬化物の機械的強度を補強するための成分で、従来シリコーンゴムに使用されている公知のものでよく、例えば煙塵質シリカ、沈降シリカ、結晶性シリカ、焼成シリカ、石英粉末、珪藻土等があり、これらは単独又は2種以上併用してもよい。このような補強性シリカはそのまま使用してもよいが、組成物に良好な流動性を付与するために、その表面をメチルクロシラン類、ジメチルポリシロキサン、ヘキサメチルジシラン等の有機珪素化合物で処理したものを使用することが好ましい。補強性シリカの使用量は、(A)成分100重量部に対して通常0~200重量部、好ましくは3~150重量部の範囲である。200重量部を越えると組成物の流動性が低下して作業性が悪くなる場合がある。本発明の組成物には、上記

成分以外にも必要に応じて接着性向上剤、接着促進剤、
 難燃性向上剤、反応制御剤、可塑剤、粘度調節剤等を配
 合してもよい。これらの添加剤は、例えば次式：

* 【0016】
 【化1】



又は



(式中、Meはメチル基を示す。)に示されるような1
 分子中にSiH基及びアルコキシ基或いはエポキシ基等
 の接着性官能基を有する線状又は環状のオルガノポリ
 シロキサンオリゴマーや、分子中にアルケニル基及びアル
 コキシ基を有するイソシアヌレート化合物等で代表され
 る接着性向上剤；ビニルトリメトキシシラン、3-メタ
 クリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロ
 キシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロ
 ピルトリメトキシシラン等の接着促進剤；ベンゾトリ
 アゾール及びベンズイミダゾール等の難燃性向上剤；メ
 チルビニルシクロポリシロキサン、アセチレンアルコール
 類、トリアリルイソシアヌレート等の反応制御剤；無
 官能性ジメチルポリシロキサンのような可塑剤；粘度調

節剤；及び基本的に SiO_2 単位と $\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位
 (ここでRは、前記した R^1 及び/又は R^2 で例示したも
 のと同様の置換又は非置換の1価炭化水素基である)と
 からなり、1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を
 含有するシリコンオイルに可溶なシリコン樹脂や、
 分子中にアルケニル基を含有しないシリコンオイルに
 可溶な、無官能のシリコン樹脂等である。これら添加
 剤は、本発明の効果を損なわないような量で使用され
 る。

【0017】本発明組成物の保存及び使用方法

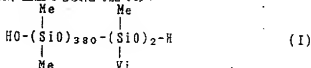
本発明のがいし塗膜用シリコン組成物は上記(A)～
 (D)の全成分、特に(A)、(B)及び(D)成分を
 混合した状態では(D)成分による(A)成分のアルケ

ニル基と(B)成分の反応が進行して硬化が始まるので、有効な反応制御剤、例えばトリアリルイソシアヌレート、アセチレンアルコール類等を添加するか、或いは全体を2グループ、即ち主剤と硬化剤とに分けて保存し、使用時に全成分を均一に混合することが推奨される。2グループに分ける組合せとしては、(A)、

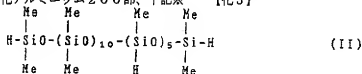
(B)及び(D)成分を同一グループ内に共存させないこと以外は特に限定されず、例えば(A)及び(B)成分と(D)成分とに分ける方法、(A)成分の一部及び(D)成分を主剤とし、(A)成分の残部及び(B)成分を硬化剤とする方法である。

【0018】また、本発明の組成物は無溶剤の状態を使用することが可能であるが、塗工性の向上及び膜厚制御の目的で各種有機溶剤で希釈して使用してもよい。この有機溶剤は、ヒドロシリル化反応を阻害しない有機溶剤であれば特に限定されない。このような有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、酢酸エチル、メチルエチルクトン、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0019】更に、本発明の組成物を磁器がいに表面に塗工する方法としては手塗り；刷毛塗り；金属部分にマスキング後、浸没、スプレーコート等の方法を採用することができる。なお、塗工後は、室温でも硬化可能であ*



で示され、25℃における粘度が5,000cStの両末端水酸基封鎖メチルビニルポリシロキサン100部、平均粒径10μmの水酸化アルミニウム200部、下記※



で示されるメチルハイドロジェンポリシロキサン1.6部、白金触媒として1%濃度の白金/ビニルシロキサン錯体の両末端ジメチルビニルシロキサン基封鎖ジメチルポリシロキサン溶液0.1部【白金触媒量は上記式(I)及び(II)の化合物の合計重量に対し、白金金属換算で1ppm】、及びメチルビニルシクロテトラシロキサン0.1部を混合し、更にこれをテトラクロロエチレン150部に溶解した。この溶液を予めシリコーンレジ系プライマー（信越化学工業社製X-33-156-1）でプライマー処理した直径250mmの懸垂磁器がいに（日本碍子社製）にスプレーコートを行い、風乾後、更に100℃で30分硬化させた。得られたシリコーン塗膜の

* するが、必要に応じて150℃以下の低温に加熱することにより、短時間に硬化させることも可能である。また、磁器がいに表面に塗工する際は、必要に応じて脱脂処理、サンドブラスト処理、プライマー処理等の表面処理をしてもよい。これらの表面処理法はがいに表面とシリコーン組成物との密着性を向上させるために行われ、従来公知の方法でよい。以上のようにしてセラミックがいに表面に形成されるシリコーン組成物の塗膜の厚さは通常0.1~2mm、好ましくは0.5~1mmの薄層状の範囲である。この塗膜の厚さが0.1mm未満であると、がいに取り付け工事又は保全の際に工具等により傷が付いて下地が出たり、或いは気象条件の厳しい地域又は場所において耐用年数が不足することがある。一方、厚さが2mmを越える塗膜を必要とする環境はきわめてまれであり、従って厚さが2mmを越える塗膜は必要はない。

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、下記例において部は重量部、Meはメチル基、またViはビニル基を表す。

実施例1

下記構造式(I)：

【0020】

【化2】

※構造式(II)：

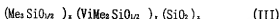
【0021】

【化3】

厚さは0.9mmであった。

【0022】実施例2

上記構造式(I)で表される分子鎖両末端水酸基封鎖メチルビニルポリシロキサン60部、下記平均組成式(II)：

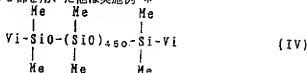


(但し、x, y, zはx+y+z=1であり、且つx:y:z=666:100:900の比を満足する数である。)で表される、ビニル基(Vi)量が0.00085mol/gのメチルビニルポリシロキサン樹脂40部、上記構造式(II)で示されるメチルハイドロジェンポリシロキサン5.0部、平均粒径0.16μmのFe₃

0.5部、実施例1と同じ白金触媒0.1部、及びメチルビニルシロキサン0.1部を混合し、更にこれをテトラクロエチレン150部に溶解し、以下この溶液を実施例1と同様にしていし表面に塗工、乾燥、硬化させて0.8mm厚のシリコン塗膜を形成した。

【0023】実施例3

平均粒径0.16 μ mのFe₂O₃0.5部の代わりに平均粒径0.01 μ mのTiO₂を20部を用いた他は実施例*



で表され、25℃での粘度が5,000cStの両端ジメチルビニルシリル基封鎖ジメチルポリシロキサンを用い、且つ水酸化アルミニウムを用いなかった他は実施例1と同じ溶液を調製し、以下この溶液を実施例1と同様にしていし表面に塗工、乾燥、硬化させて0.9mm厚のシリコン塗膜を形成した。

比較例2

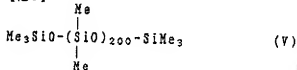
水酸化アルミニウムを用いず、且つテトラクロエチレンの量を30部に変えた他は実施例1と同じ溶液を調製し、以下この溶液を実施例1と同様にしていし表面に塗工、乾燥、硬化させて0.5mm厚のシリコン塗膜を形成した。

比較例3

直径250mmの無処理の磁性性緊重がいしに、下記構造式(V)：

【0026】

【化5】



で表され、25℃での粘度が500cStの両端トリメチルシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン100部に、比表面積が200m²/gの煙霧質シリカ18部及び銅フタロシアニングリーン0.7部を配合したシリコ

*2と同じ溶液を調製し、以下、この溶液を実施例1と同様にしていし表面に塗工、乾燥、硬化させて1.0mm厚のシリコン塗膜を形成した。

【0024】比較例1

構造式(I)で表されるオルガノポリシロキサンに下記構造式(IV)：

【0025】

【化4】

ンオイルコンパウンドを1.2mm厚に手塗りで塗工した。

【0027】比較例4

直径250mmの無処理の懸垂磁器がいしを用意した。

次に実施例1〜3及び比較例1〜3で表面塗工した磁器がいし、並びに比較例4の塗工しない磁器がいしを各々

3個連結し、これを試料として海岸から30m離れた試験架台に取り付けた。図1はがいしの漏れ電流試験装置

(図中、1はがいし、2は交流電源、3はAC/DC交流電源、4はペンレコーダー、5はデジタルデータコーダー、6は試験用架線)の概略図である。この場所で塩害が最もひどい時期(2月)を中心に12月から4月にかけて交流20KVの対地電圧を各試料に印加し、漏れ電流及びトラッキングの発生の有無(トラッキング試験については比較例3、4の試料は除く)を調べた。漏れ

電流は直流電圧に変換してペンレコーダー4及びデジタルデータコーダー5に実効値換算で記録した。また、曝露1年後の被膜について、表面汚染状態を目視により評価すると共に、耐久性を前記被膜のアメーバー作用の有無により評価した。なお、アメーバー作用”なし”は、指触によるべつつきがなく、被膜が安定しているものを示し、またアメーバー作用”あり”は、指触により被膜がべつつき、被膜が容易に変形又は破壊されるものを示す。その結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
トラッキング*発生の有無	なし	なし	なし	なし	あり	—	—
初期の漏れ電流値(mA)	0.1	0.2	0.1	0.9	0.4	0.3	0.5
10日後の漏れ電流値(mA)	0.1	0.1	0.2	0.8	0.6	0.5	2.7
1ヶ月後の漏れ電流値(mA)	4.2	6.1	5.0	25.0	18.4	4.0	16.1
2ヵ月後の漏れ電流値(mA)	12.8	13.0	11.6	35.5	12.0	12.5	20.3
4ヵ月後の漏れ電流値(mA)	1.6	2.0	1.4	8.0	6.3	1.8	10.5
表面汚れ状態(1年曝露後)	○	○	○	△	×	×	○
被膜のアメーバー作用 (1年曝露後)	なし	なし	なし	なし	なし	あり	—

注) 設置開始が天候の荒れ始める12月であるため、最も天候の悪い2月頃に漏れ電流値も最大となり、天候の回復する4月頃には漏れ電流値は低減する。この表から判るように、漏れ電流値は取り付け直後は小さい値であるのに対し、経時と共に増大して行く。しかし、本発明の組成物を用いることにより、漏れ電流の増加を防ぐことができ、シリコンオイルコンパウンド塗工品とほぼ同等である。

【0029】

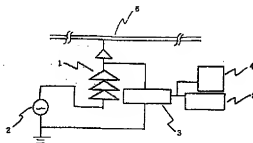
*【発明の効果】本発明のがいし塗膜用シリコン組成物は、従来使用されているシリコンオイルコンパウンドと同等の漏れ電流抑制効果を示す。また、得られる塗膜は硬化物であるため、保守点検時等の作業性及び耐久性に優れている。従って、本発明の組成物は電線線路用及び信号高圧用がいしに好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例及び比較例で用いたがいしの漏れ電流試験装置の概略図。

*

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 三郎

東京都国分寺市光町二丁目 8 番地38 財団
法人鉄道総合技術研究所内

(72)発明者 藤木 弘直

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 田中 実行

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

